

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-211925

(43)Date of publication of application : 31.07.2002

(51)Int.Cl.

C01G 23/00

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-353688

(71)Applicant : ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD

(22)Date of filing : 19.11.2001

(72)Inventor : MORIYAMA NARIAKI

(30)Priority

Priority number : 2000352154 Priority date : 20.11.2000 Priority country : JP

(54) LITHIUM TITANATE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF AND LITHIUM CELL FORMED BY USING THE SAME**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium titanate suitable for a lithium cell having large cell capacity per volume, that is, having a large particle diameter, high tapping density and uniform particle diameter, shape and composition, and a method of manufacturing the lithium titanate industrially and economically.

SOLUTION: The lithium titanate has the shape of secondary particle controlled to be spherical or polyhedral and the average particle diameter controlled to 0.5-100 μm and it contains chlorine controlled to 0.05-1%. The manufacturing method of lithium titanate is implemented by making chlorine exist before the heating and the firing in a method of heating and firing to be performed after spray-drying slurry containing a titanate compound and lithium compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3894778

[Date of registration]

22.12.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-211925

(P 2002-211925A)

(43) 公開日 平成14年7月31日(2002.7.31)

(51) Int. Cl. ⁷		識別記号	F I		ターコード (参考)
C 0 1 G	23/00		C 0 1 G	23/00	B 4G047
H 0 1 M	4/02		H 0 1 M	4/02	C 5H029
	4/58			4/58	5H050
	10/40			10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数9			O L		(全10頁)

(21) 出願番号 特願2001-353688 (P2001-353688)

(22) 出願日 平成13年11月19日 (2001.11.19)

(31) 優先権主張番号 特願2000-352154 (P2000-352154)

(32) 優先日 平成12年11月20日 (2000.11.20)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000354

石原産業株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号

(72) 発明者 森山 斉昭

三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内

F ターム (参考) 4G047 CA06 CB05 CB08 CC03 CD04
 5H029 AJ01 AK03 AL12 AM03 AM05
 AM07 HJ01 HJ02 HJ05 HJ07
 5H050 AA01 BA16 BA17 CA07 CB12
 EA10 EA24 HA01 HA02 HA07

(54) 【発明の名称】 チタン酸リチウム及びその製造方法並びにそれを用いてなるリチウム電池

(57) 【要約】

【課題】 体積当りの電池容量の大きいリチウム電池に適した、すなわち粒子径が大きくタッパ密度の高い、しかも粒子径、粒子形状や組成が均一なチタン酸リチウムを提供し、また、前記のチタン酸リチウムを工業的、経済的に有利に製造する方法を提供する。

【解決手段】 二次粒子の形状を球状あるいは多面体状とし、その平均粒子径を0.5～100 μmの範囲とし、塩素をC1として0.05～1%の範囲で含有するチタン酸リチウムである。また、チタン酸化合物とリチウム化合物とを含むスラリーを噴霧乾燥した後、加熱焼成する方法において、加熱焼成前に塩素を存在させることを特徴とするチタン酸リチウムの製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 二次粒子が球状あるいは多面体状の形状を有し、且つ二次粒子の平均粒子径が $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にあり、塩素を Cl として $0.05 \sim 1\%$ の範囲で含有することを特徴とするチタン酸リチウム。

【請求項 2】 $0.1 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の比表面積、 $1.0 \sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ の範囲のタップ密度を有することを特徴とする請求項 1 記載のチタン酸リチウム。

【請求項 3】 チタン酸化合物とリチウム化合物とを含むスラリーを噴霧乾燥した後、加熱焼成する方法において、加熱焼成前に塩素を存在させることを特徴とするチタン酸リチウムの製造方法。

【請求項 4】 チタン酸化合物が塩素を含有することを特徴とする請求項 3 記載のチタン酸リチウムの製造方法。

【請求項 5】 チタン酸化合物とリチウム化合物とを含むスラリーに塩素含有物質を添加することを特徴とする請求項 3 記載のチタン酸リチウムの製造方法。

【請求項 6】 スラリーを噴霧乾燥した後、塩素含有物質を添加して加熱焼成することを特徴とする請求項 3 記載のチタン酸リチウムの製造方法。

【請求項 7】 チタン酸化合物がオルトチタン酸、メタチタン酸またはそれらの混合物であることを特徴とする請求項 3 記載のチタン酸リチウムの製造方法。

【請求項 8】 リチウム化合物が水酸化リチウムであることを特徴とする請求項 3 記載のチタン酸リチウムの製造方法。

【請求項 9】 請求項 1 記載のチタン酸リチウムを電極活物質として用いることを特徴とするリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム電池の電極材料などに有用な化合物であるチタン酸リチウムおよびその製造方法、ならびにそれを用いてなるリチウム電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池は高電圧で、充放電サイクル特性に優れ、且つ軽量、小型であるため、近年急速に普及している。リチウム電池の正極活物質としてはコバルト酸リチウム、マンガン酸リチウムなどの遷移金属とリチウムとの複合酸化物が、負極には黒鉛などの炭素系材料が主に用いられており、これらは 4V 級の高出力のものである。

【0003】 しかし、将来的には電子機器類では回路駆動電圧の低電圧化が進むと予想されており、この分野には低電圧で高性能の二次電池が求められている。このようなリチウム二次電池としてチタン酸リチウムを電極活物質として用いたものが知られている。また、チタン酸リチウムは充放電に伴う結晶構造の変化がほとんど見られないので、安定性、安全性に優れた電池材料としても期待されている。

【0004】 電池の電極は活物質、導電材、バインダーなどを混合した後成型する方法、活物質、導電材などをバインダーを溶解した媒液中で分散させた後塗布する方法などにより作成されるが、いずれの場合でも活物質のタップ密度が高ければ、このものを電極活物質として用いた電池の単位体積当たりの電池容量を大きくすることができる。一般的に粉体はその粒子径を大きくすると、タップ密度が高くなるので、大粒子径のチタン酸リチウムが求められている。

10 【0005】 チタン酸リチウムは、一般式 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$ で表される化合物であり、代表的化合物としては $\text{Li}_{1.267}\text{Ti}_{1.33}\text{O}_4$ 、 LiTi_2O_4 、 $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.14}\text{Ti}_{1.71}\text{O}_4$ などがある。このチタン酸リチウムを得るには、酸化チタンとリチウム化合物との混合物を $700 \sim 1600^\circ\text{C}$ の温度で加熱焼成する方法（特開平 6-275263 号公報）が知られている。しかし、この方法により得られたチタン酸リチウムは、粒子を焼結させた不均一な焼結体であるため、粒子の大きさや形状が制御できないという問題がある。また、酸化チタンとリチウム化合物との反応性が悪く、反応を進行させるには高温で長時間の加熱焼成を要し、場合によっては加熱焼成と粉碎を繰り返して行う必要があり、工業的、経済的に不利であった。

20 【0006】 また、媒液中でチタン酸リチウム水和物を生成した後、 $200 \sim 1300^\circ\text{C}$ で焼成してチタン酸リチウムにする方法（特開平 9-309727 号公報、特開平 9-309728 号公報、特開平 10-310428 号公報）も知られている。この方法では低温で短時間の加熱焼成により、組成や粒子径が均一な粒子を得ることができ、粒子形状が板状や薄片状になり、高温で焼成して大粒子径化しても球状粒子になり難く、所望されるような高タップ密度は得られていない。特開 2001-192208 号公報にはアナターゼ型酸化チタンとリチウム化合物を含むスラリーを噴霧乾燥した後、加熱焼成して得られる球状二次粒子のチタン酸リチウムが開示されているが、十分なタップ密度が得られない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は以上に述べた従来技術の問題点を克服し、体積当りの電池容量の大きいリチウム電池に適した、すなわち粒子径が大きくタップ密度が高い、しかも粒子径、粒子形状や組成が均一なチタン酸リチウムを提供することにある。また、本発明は前記のチタン酸リチウムを工業的、経済的に有利に製造する方法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、チタン酸リチウムの二次粒子の形状を球状あるいは多面体状とし、その平均粒子径を $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ とすれば、タップ密度が高くなり、さらに、このものが塩素を含有していれば、これを電池の電極活物質

として用いると優れた電池特性が得られること、さらに、チタン酸化合物とリチウム化合物とを含むスラリーを噴霧乾燥した後、加熱焼成する方法において、加熱焼成前に塩素を存在させることにより上記特徴を有するチタン酸リチウムが得られることなどを見出し、本発明を完成した。

【0009】すなわち、本発明は二次粒子が球状あるいは多面体状の形状を有し、且つ二次粒子の平均粒子径が0.5~100 μ mの範囲にあり、塩素をC1として0.05~1%の範囲で含有することを特徴とするチタン酸リチウム及びそれを用いてなるリチウム電池である。また、本発明は、チタン酸化合物とリチウム化合物とを含むスラリーを噴霧乾燥した後、加熱焼成する方法において、加熱焼成前に塩素を存在させることを特徴とするチタン酸リチウムの製造方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のチタン酸リチウムは、単一のチタン酸リチウム粒子が凝集して球状または多面体状で、平均粒子径（レーザー散乱法によるメジアン径）が0.5~100 μ mの二次粒子を形成したものであって、塩素をC1として0.05~1%含有することと特徴とする。本発明の二次粒子は一次粒子同士が強固に結合した状態にあり、ファンデルワース力等の粒子間の相互作用で凝集したり、機械的に圧密化されたものではない。球状または多面体状の大粒子であるため、従来の小粒子径のチタン酸リチウムや、板状あるいは薄片状のものに比較してタップ密度が高い。さらには、特定量の塩素を含有するので、このものをリチウム電池の電極活物質として用いた場合、エネルギー密度が高く、容量の大きい電池が得られる。塩素の作用については良く判っていないが、二次粒子の生成過程で、一次粒子の凝集状態を制御し、一次粒子間に適度な空隙を形成するのではないかと推測される。このため、チタン酸リチウムの表面に凹凸が生じ、電解液との接触面積が大きくなり、あるいは二次粒子の内部に電解液が浸透し、二次粒子の内部から表面へリチウムイオンが挿入脱離し易くなるなどとして、電池容量が高くなるのではないかと考えられる。その組成は、一般式 $Li_xTi_yO_4$ で表されるものであって、チタン酸リチウムの単一相であればより好ましいが、本発明の効果を損なわない範囲で若干の酸化チタンが混合していてもよい。前記一般式中のX、Yの値は、X/Yの値で表して0.5~2の範囲が好ましい組成物となる値である。塩素含有量は前記範囲より少なくても、多くても所望の効果が得られず、0.1~0.8%の範囲がより好ましい。

【0011】二次粒子を構成する個々の1次粒子の形状は球状、多面体状、板状等特に制限は無く、平均粒子径は電子顕微鏡法によると、0.01~2.0 μ mの範囲にある。その組成は前記の二次粒子と同様に、チタン酸リチウムの単一相であれば好ましく、一般式 Li_xTi

yO_4 で表されるものであり、前記一般式中のX、Yの値は、X/Yの値で表して0.5~2の範囲が好ましい。

【0012】二次粒子の形状は電池特性上できるだけ異方性の小さい形状が有利であり、球状が最も好ましい。二次粒子径の平均粒子径が前記範囲より小さいと所望の効果が得られず、前記範囲より大きいとこれを用いた電池の充放電特性が低下する。より好ましい範囲は1~100 μ mであり、更に好ましくは1~50.特に好ましくは10~50 μ mである。二次粒子が0.1~30 cm^2/g の範囲の比表面積を有し、1.0~2.5 g/cm^3 の範囲のタップ密度を有していれば、充填性が優れているので好ましい。特に、1~10 cm^2/g の範囲の比表面積と1.2~2.0 g/cm^3 の範囲のタップ密度とを有するものは、電池容量も高く、より好ましい。通常、粉体の粒子径を大きくすると、タップ密度は大きく、比表面積は小さくなるが、本発明のチタン酸リチウムはこのようにタップ密度が大きく、比表面積も比較的大きいことから、前述のように一次粒子が適度に空隙が形成された状態で凝集しているのではないかと推測される。

【0013】また、本発明はチタン酸リチウムの製造方法であって、チタン酸化合物とリチウム化合物とを含むスラリーを噴霧乾燥した後、加熱焼成する方法において、加熱焼成前に塩素を存在させることを特徴とする。この方法により、球状または多面体状の二次粒子からなり、塩素を含有するチタン酸リチウムが得られる。加熱焼成前に塩素を存在させるには、例えば（1）出発物質であるチタン酸化合物及び/又はリチウム化合物として予め塩素が含まれたものを用いる、（2）チタン酸化合物とリチウム化合物とを含むスラリーに塩素含有物質を添加する、あるいは（3）噴霧乾燥後に塩素含有物質を混合する方法などが挙げられ、特に制限は無い。反応機構は良く判っていないが、前述のように塩素は二次粒子が形成される過程で、一次粒子の凝集を適度に粗な状態に制御し、一次粒子間に空隙を形成させると考えられ、その結果本発明の方法で得られたチタン酸リチウムは電池容量が大きくなると考えられる。塩素は得られるチタン酸リチウムにC1として0.05~1.0%、好ましくは0.1~0.8%含有する量を用いる。（1）の方法では、チタン酸化合物にC1として0.05~1%の塩素を含有させても良い。用いる塩素量が0.05%より少ないと、所望の適度に空隙を有する二次粒子が得られず、1%より多いと、チタン酸化合物とリチウム化合物の反応性が低下して、単一相のチタン酸リチウムが得られ難い。

【0014】前記のチタン酸化合物としては $TiO(OH)_2$ または $TiO_2 \cdot H_2O$ で表されるメタチタン酸、 $Ti(OH)_4$ または $TiO_2 \cdot 2H_2O$ で表されるオルトチタン酸、あるいはそれらの混合物などを用い

ることができ、塩素含有物質としては塩酸、塩化アンモニウム、塩化リチウム、塩化チタン、塩素ガスなどを用いることができる。リチウム化合物には特に制限はないが、水性媒体を用いてスラリー化する場合は、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウムなどの水溶性リチウム化合物を用いることが好ましく、中でも反応性の高い水酸化リチウムを用いるのが好ましい。チタン源としてアナターゼ型やルチル型等の結晶構造を有する酸化チタンを用いると、大粒子径の二次粒子が得られてもタップ密度が十分に大きくなる。これは噴霧乾燥時の収縮率が低く、中空状の二次粒子が生成し易いからではないかと推測される。また、チタン酸化合物はリチウム化合物との反応性が高く、800℃以下の比較的低い温度で加熱焼成してもチタン酸リチウムを生成するので、二次粒子間の焼結を防ぐことができる。特にチタン酸化合物と水酸化リチウムは混合した時点である程度反応が進むと考えられ、噴霧乾燥した造粒物から強アルカリである水酸化リチウムが揮散し難いので、作業環境や装置の腐食等を改善できるという利点もある。チタン酸化合物はチタン化合物の加水分解や、チタン化合物と塩基性化合物とを媒液中で反応させることにより得られ、例えばメタチタン酸は硫酸チタニルの加熱加水分解や塩化チタンの高温下での中和加水分解で、オルトチタン酸は硫酸チタンや塩化チタンの低温下での中和加水分解で、またメタチタン酸とオルトチタン酸の混合物は塩化チタンの中和加水分解温度を適宜制御することで得られる。塩基性化合物としては、アンモニア、炭酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウムなどアンモニウム化合物を用いれば、焼成時に分解、揮散させることができる。チタン化合物としては前記の硫酸チタン、硫酸チタニル、塩化チタンなどの無機系のもの以外に、チタンアルコキシドのような有機系のもので用いることができる。チタン化合物として塩化チタンを用いると、このものを加水分解反応もしくは塩基性化合物との反応により塩素を含有するチタン酸化合物が得られるので好ましい。

【0015】次に、チタン酸化合物とリチウム化合物とを含むスラリーを噴霧乾燥し、所望の大粒子、すなわち0.5～100μm程度の二次粒子に造粒する。噴霧乾燥に用いる噴霧乾燥機はディスク式、圧力ノズル式、二流体ノズル式など、スラリーの性状や処理能力に応じて適宜選択することができる。二次粒子径の制御は、例えば上記のディスク式ならディスクの回転数を、圧力ノズル式や二流体ノズル式などならば噴霧圧やノズル径を調整して、噴霧される液滴の大きさを制御することにより行える。用いるスラリーの濃度、粘度等の性状は、噴霧乾燥機の能力に応じて適宜設定できる。スラリーの粘度が低く造粒し難い場合や、より粒子径を制御し易くするために、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチンなどのバインダーや、ノニオン系、アニオン系、

両性、非イオン系などの界面活性剤など各種の添加剤を用いても良い。これら添加剤は有機物系で金属成分を含有しないものであれば、後の加熱焼成工程で分解、揮散するので望ましい。乾燥温度としては入り口温度が200～450℃、出口温度が80～120℃が好ましい。

【0016】このようにして得られた造粒乾燥物を加熱焼成してチタン酸リチウムを製造する。加熱焼成温度としては造粒乾燥物の組成、焼成雰囲気などにより異なるが、本発明では噴霧乾燥により所望の粒子径にまでほぼ造粒されているので、チタン酸化合物とリチウム化合物とが反応してチタン酸リチウムになる概ね600℃以上でよく、二次粒子間の焼結を防ぐため、1100℃以下とするのが好ましい。より好ましい加熱焼成温度は600～1000℃であり、600～800℃であればさらに好ましい。加熱焼成後、得られたチタン酸リチウム二次粒子同士が焼結、凝集してはいけ、必要に応じてフレーククラッシュ、ハンマミル、ビュンミルを用いて粉碎してもよい。

【0017】次に本発明は上記チタン酸リチウムを電極活性物質として用いたリチウム電池である。リチウム電池用電極は、本発明のチタン酸リチウムにカーボンブラックなどの導電材とフッ素樹脂などのバインダーを加え、適宜成形または塗布して得られる。リチウム電池は前記の電極、対極及び電解液とからなり、チタン酸リチウムを正極に用いる場合は、対極として金属リチウム、リチウム合金など、あるいはグラファイト、コークスなどの炭素系材料などが用いられる。また、チタン酸リチウムを負極として用いる場合の対極にはリチウム含有酸化マンガ、マンガ酸リチウム、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、五酸化バナジウムなどが用いられる。電解液にはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタンなどの溶媒にLiPF₆、LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiBF₄などのリチウム塩を溶解させたものなど常用の材料を用いることができる。

【0018】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、これらは本発明を限定するものではない。

【0019】実施例1

(1) チタン酸化合物の合成

9.14モル/リットルのアンモニア水溶液2957ミリリットルと、純水1537ミリリットルとを反応容器に入れ、攪拌しながら溶液の温度が10～15℃になるように氷冷して、1.25モル/リットルの四塩化チタン水溶液4506ミリリットルを2時間かけて加え、その後1時間熟成し、生成した沈殿物を濾過し、2リットルの純水で洗浄してチタン酸化合物(オルトチタン酸)(試料a)を得た。チタン酸化合物には塩素が0.12%含まれていた。

【00020】(2) チタン酸化合物とリチウム化合物を含むスラリーの噴霧乾燥

TiO₂に換算して150gの前記チタン酸化合物を2.07リットルの純水に分散させたスラリーに、3.655モル/リットルの水酸化リチウム水溶液416ミリリットルを添加した後、モービルマイナー型噴霧乾燥機(ニロ社製)を用いて、入口温度250℃、出口温度110℃の条件下で噴霧乾燥を行い造粒乾燥物を得た。

【00021】(3) 造粒乾燥物の加熱焼成
得られた造粒乾燥物を大気中725℃で2時間の熱処理を行い、本発明のチタン酸リチウムを得た。(試料A)

【00022】実施例2

実施例1の工程(1)において、四塩化チタンとアンモニアとの反応温度を50〜60℃として、チタン酸化合物(オルトチタン酸とメタチタン酸の混合物:塩素含有量0.7%)を得た以外は実施例1と同様にして本発明のチタン酸リチウムを得た。(試料B)

【00023】実施例3

実施例1の工程(1)において、四塩化チタンとアンモニアとの反応をオートクレーブ中で行い、反応温度を130℃とし、2時間反応させて、チタン酸化合物(メタチタン酸:塩素含有量0.38%)を得た以外は実施例1と同様にして本発明のチタン酸リチウムを得た。(試料C)

【00024】実施例4

(1) チタン酸化合物の合成
9.65gの水酸化リチウム一水和物を純水に溶解させ4.95ミリリットルとした溶液を反応容器入にれ、攪拌しながら溶液の温度が50〜60℃になるように保ち、1.25モル/リットルの四塩化チタン水溶液4506ミリリットルを2時間かけて加え、その後1時間熟成し、生成した沈殿物を濾過し、2リットルの純水で洗浄してチタン酸化合物(オルトチタン酸とメタチタン酸の混合物)を得た。チタン酸化合物には塩素が0.35%含まれていた。

【00025】(2) チタン酸化合物とリチウム化合物を含むスラリーの噴霧乾燥

TiO₂に換算して150gの前記チタン酸化合物を2.07リットルの純水に分散させたスラリーに、3.655モル/リットルの水酸化リチウム水溶液257ミリリットルを添加した後、実施例1の工程(2)と同様に造粒乾燥物を得た。

【00026】(3) 造粒乾燥物の加熱焼成
得られた造粒乾燥物を大気中700℃で2時間の熱処理を行い、本発明のチタン酸リチウムを得た。(試料D)

【00027】実施例5

(1) チタン酸化合物の合成
実施例1の工程(1)において、純水10リットルを用いて洗浄を行った以外は実施例1と同様にしてチタン酸化合物(オルトチタン酸)を得た。チタン酸化合物には

塩素が0.01%含まれていた。

【00028】(2) チタン酸化合物とリチウム化合物を含むスラリーの噴霧乾燥

実施例1の工程(2)において、チタン酸化合物として前記のものを用い、スラリーに2モル/リットルの塩酸9.4ミリリットルを添加した以外は実施例1と同様に造粒乾燥物を得た。

【00029】(3) 造粒乾燥物の加熱焼成
得られた造粒乾燥物を大気中725℃で2時間の熱処理を行い、本発明のチタン酸リチウムを得た。(試料E)

【00030】実施例6
(1) チタン酸化合物とリチウム化合物を含むスラリーの噴霧乾燥

実施例5の工程(1)で調整したチタン酸化合物を用いた以外は実施例1と同様に造粒乾燥物を得た。

【00031】(2) 造粒乾燥物の加熱焼成
得られた造粒乾燥物100gに対し塩化アンモニウムを0.96g混合した後、大気中725℃で2時間の熱処理を行い、本発明のチタン酸リチウムを得た。(試料F)

【00032】比較例1
TiO₂に換算して20gのチタン酸化合物(試料a)と水酸化リチウム一水和物4.98gを自動乳鉢を用いて10分間混合し、大気中725℃で2時間の熱処理した後、サンプルミルにより粉砕し、比較試料のチタン酸リチウムを得た。(試料G)

【00033】比較例2
アナターゼ型酸化チタン20gと水酸化リチウム一水和物8.72gを自動乳鉢を用いて10分間混合し、大気中で800℃で2時間の加熱焼成を行った後、サンプルミルにより粉砕し、比較試料のチタン酸リチウムを得た。(試料H)

【00034】比較例3
実施例1の工程(1)を行わず、工程(2)において、チタン酸化合物に替えてアナターゼ型酸化チタン(塩素含有量0.01%)を用いた以外は実施例1と同様に造粒乾燥物の調整、加熱焼成を行って比較試料のチタン酸リチウムを得た。(試料I)

【00035】比較例4
実施例6の工程(3)において、塩化アンモニウムを混合しなかったこと以外は実施例6と同様にしてチタン酸リチウムを得た。(試料J)

【00036】評価1
実施例1〜6及び比較例1〜4で得られたチタン酸リチウム(試料A〜J)の水性スラリーを十分に超音波分散し、レーザー光による透過率が85±1%になるように調整した後、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置(LA-910:堀場製作所製)を用い体積基準で平均粒子径をメジアン径として測定した。

【00037】評価2

実施例1～6及び比較例1～4で得られたチタン酸リチウム（試料A～J）をそれぞれ50gを100ミリリットルのメスシリンダーに入れ、100回タッピングしてタップ密度を測定した。

【0038】評価3

実施例1～6及び比較例1～4で得られたチタン酸リチウム（試料A～J）の比表面積を、比表面積測定装置（モノゾープ：ユアサイアオニクス製）を用いて、BET法により測定した。

【0039】評価4

実施例1～6及び比較例1～4で得られたチタン酸リチウム（試料A～J）の塩素含有量を蛍光X線分析装置（RIX3000：理学電機工業製）を用いて測定した。

【0040】評価5

実施例1～6及び比較例1～4で得られたチタン酸リチウム（試料A～J）を電極活物質とした場合のリチウム二次電池の充放電特性を評価した。電池はコイン型のセルとした。電池の形態や測定条件について説明する。

【0041】上記各試料と、導電剤としてのグラファイト粉末、及び結着剤としてのポリ四フッ化エチレン樹脂を重量比で70：24：6で混合し、乳鉢で練り合わせ、直径10mmの円形に成型してペレット状とした。ペレットの重量は20mgであった。このペレットに直径10mmに切り出した金属チタン製のメッシュを重ね合わせ、14.7MPaでプレスして作用極とした。

【0042】この作用極を120℃4時間真空乾燥した*

*後、露点-70℃以下のグローブボックス中で、密閉可能なコイン型評価用セルに組み込んだ。評価用セルには材質がステンレス製（SUS316）で外径20mm、高さ1.6mmのものを用いた。対極には厚み0.5mmの金属リチウムを直径14mmの円形に成形したものをを用いた。非水電解液として1モル/リットルとなる濃度でLiPF₆を溶解したエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶液（体積比で1：2に混合）を用いた。

10 【0043】作用極は評価用セルの下部缶に置き、その上にセパレーターとして多孔性ポリプロピレンフィルムを置き、その上から非水電解液をスポイドで7滴滴下した。さらにその上に負極をのせ、プロピレン製ガasketのついた上部缶を被せて外周縁部をかしめて密封した。尚、厚みを調整するため、必要に応じてセパレーターの上に親水化処理したポリプロピレン製不織布を置いた。

【0044】充放電試験は、電圧範囲を1Vから2Vに、充電および放電電流をいずれも0.21mA（約1サイクル/日）に設定して、定電流で行った。

20 【0045】試料A～Jの粒子形状、メジアン径、タップ密度、比表面積、塩素含有量及び放電容量を表1に示す。本発明のチタン酸リチウムは充填性が優れ、放電容量が高いことが分かる。

【0046】

【表1】

実施例	試料	二次粒子の形状	平均粒子径 (μm)	タップ密度 (g/cm^3)	比表面積 (m^2/g)	塩素含有量 (%)	放電容量 (mAh/g)
実施例1	A	球状	14.7	1.8	2.6	0.10	165
実施例2	B	球状	12.9	1.7	3.6	0.66	170
実施例3	C	球状	16.0	1.6	2.8	0.30	168
実施例4	D	球状	11.9	1.6	2.9	0.28	166
実施例5	E	球状	16.5	1.7	3.2	0.16	173
実施例6	F	球状	16.0	1.7	3.7	0.40	172
比較例1	G	不定形	32.4	1.8	1.9	0.01	65
比較例2	H	不定形	1.7	1.0	4.0	0.01	30
比較例3	I	球状	12.8	0.9	4.6	0.01	160
比較例4	J	球状	15.8	1.9	0.3	0.02	125

【0047】評価6

実施例1、5、6及び比較例1、2で得られたチタン酸リチウム（試料A、E、F、G、H）の粉末X線回折（X線：CuK α ）を測定した。結果を図1～5に示す。試料A、E、Fにはチタン酸リチウムに由来する回折ピークのみが認められ、本発明のチタン酸リチウムは均一な組成であることが分かる。一方、比較試料G、H

には酸化チタンの強いピークが認められた。

【0048】評価7

実施例1～5、6及び比較例1～5で得られたチタン酸リチウム（試料A、E、F、G～J）の電子顕微鏡写真を撮影した。塩素を含有する本発明の試料Aは球状で、表面に一次粒子が顕在しており、適度に空隙が形成された凝集球状態であり、塩素を含有しない試料Jは同様の球

11
 状二次粒子であるものの、表面は一次粒子同士が融合したような、非常に密な凝集状態であることが確認された。また、チタン酸化合物に替えてアナターゼ型酸化チタンを用いた試料 I は中空状粒子であることが判る。

【0049】

【発明の効果】本発明のチタン酸リチウムは小粒子径の球状、板状、薄片状のものや、従来の大粒子径の球状二次粒子と比較してタップ密度が高く、そのためこのものを電極材料として組込んだリチウム電池において充填性に優れ、その結果、高い電池容量を有するリチウム電池が得られる。また、本発明の製造方法は、上記特徴を有するチタン酸リチウムを工業的、経済的に有利に製造する方法である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 により得られた試料 A の X 線回折チャートである。

【図 2】実施例 5 により得られた試料 E の X 線回折チャートである。

【図 3】実施例 6 により得られた試料 F の X 線回折チャートである。

【図 4】比較例 1 により得られた試料 G の X 線回折チャ

ートである。

【図 5】比較例 2 により得られた試料 H の X 線回折チャートである。

【図 6】実施例 1 により得られた試料 A の電子顕微鏡写真 (5000 倍) である。

【図 7】実施例 1 により得られた試料 A の電子顕微鏡写真 (10000 倍) である。

【図 8】実施例 5 により得られた試料 E の電子顕微鏡写真 (5000 倍) である。

10 【図 9】実施例 6 により得られた試料 F の電子顕微鏡写真 (5000 倍) である。

【図 10】比較例 1 により得られた試料 G の電子顕微鏡写真 (1000 倍) である。

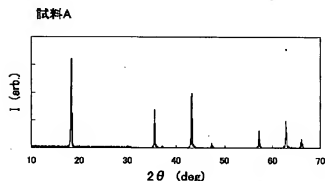
【図 11】比較例 2 により得られた試料 H の電子顕微鏡写真 (5000 倍) である。

【図 12】比較例 3 により得られた試料 I の電子顕微鏡写真 (5000 倍) である。

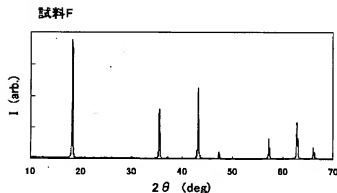
【図 13】比較例 4 により得られた試料 J の電子顕微鏡写真 (5000 倍) である。

20 【図 14】比較例 4 により得られた試料 J の電子顕微鏡写真 (10000 倍) である。

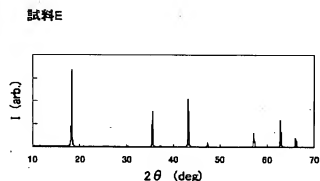
【図 1】



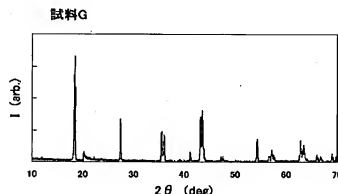
【図 3】



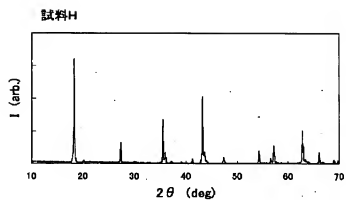
【図 2】



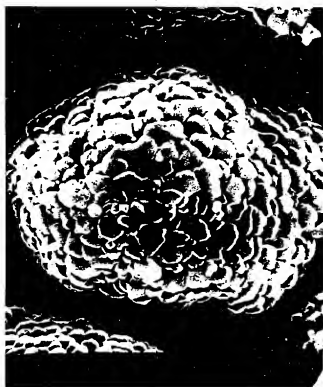
【図 4】



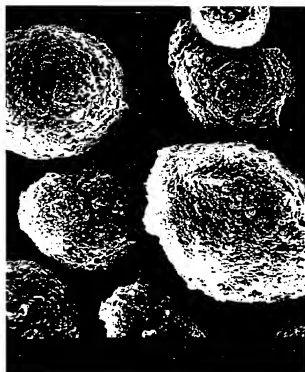
【図5】



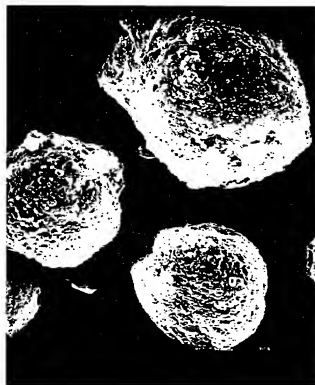
【図7】



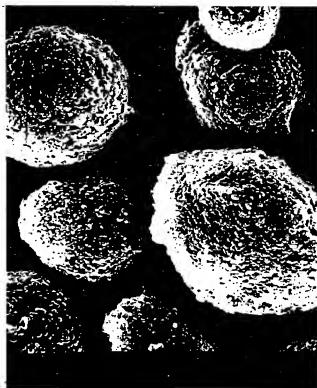
【図6】



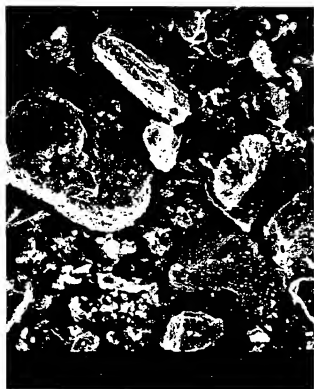
【図8】



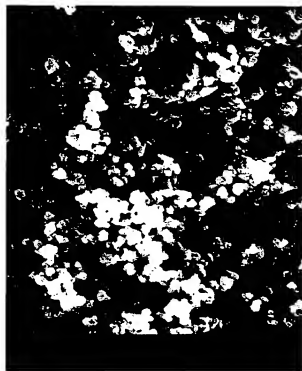
【図 9】



【図 10】



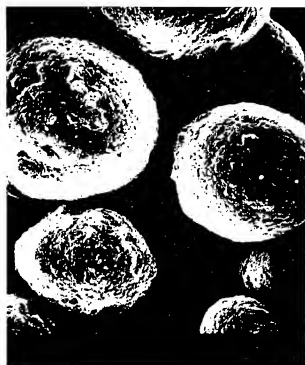
【図 11】



【図 12】



【図13】



【図14】

